

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

MANUFACTURE OF CARBONACEOUS MEMBER FOR FUEL CELL

Patent number: JP59042781
Publication date: 1984-03-09
Inventor: TSUNODA KOUGOROU; others: 02
Applicant: TOUKAI CARBON KK
Classification:
- **international:** H01M8/02
- **european:**
Application number: JP19820137351 19820809
Priority number(s):

Abstract of JP59042781

PURPOSE: To obtain a carbonaceous material suitable as a conductive separating plate for a phosphoric-acid-type fuel cell by using as a binder a mixture resin consisting of a vinyl phenol polymer and a phenol resin initial condensation product which has an epoxy group.

CONSTITUTION: After 40pts.wt. a paravinyphenol polymer and a novolak-type phenol resin initial condensation product are mixed, the mixture is dissolved in acetone. The thus prepared mixture resin solution used as a binder is combined with artificial graphite powder of below 150 mesh, then the mixture is kneaded in a pressure-type kneader at a load pressure of 0.5kg/cm² for 2hr while maintaining the heating temperature at 90 deg.C. Next, the kneaded mixture is air-dried to vaporize the solvent and the dried mixture is crushed and sieved to obtain formation powder of below 80 mesh.

After that, the formation powder is packed into a mold of 500mm. in length before being formed into a plate by thermal pressure molding by use of a hydraulic press. Next, the thus obtained molded body, after being sliced into 8.0mm. thicknesses, is subjected to preliminary heating at 180 deg.C for 24hr in a heating device, thereafter being heated to 250 deg.C completing hardening.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

⑨ 日本国特許庁 (JP)
 ⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
 昭59—42781

⑫ Int. Cl.³
 H 01 M 8/02
 // C 04 B 35/00
 35/52

識別記号
 109

府内整理番号
 Z 7268—5H
 6375—4G
 7158—4G

⑬ 公開 昭和59年(1984)3月9日
 発明の数 1
 審査請求 有

(全 5 頁)

⑤ 燃料電池用炭素質材の製造法

② 特 願 昭57—137351
 ② 出 願 昭57(1982)8月9日
 ② 発明者 角田康五郎
 藤沢市片瀬山3—28—19
 ② 発明者 島田盛一

藤沢市辻堂東海岸1—12—5
 ② 発明者 鈴木義雄
 茅ヶ崎市ひばりが丘1—60
 ② 出願人 東海カーボン株式会社
 東京都港区北青山一丁目2番3号
 ② 代理人 弁理士 高畠正也

明細書

1. 発明の名称

燃料電池用炭素質材の製造法

2. 特許請求の範囲

1. 粒度100メッシュ以下の炭素質粉末100重量部に、ビニルフェノール樹脂とエポキシ樹脂を有するフェノール樹脂初期総合物との混合樹脂12～30重量部を混練し、混練物を熱圧モールド法により板状体に成形して200℃までの温度域で予備加熱したのち220～270℃の温度に加熱して硬化を実現することを特徴とする燃料電池用炭素質材の製造法。

2. 混合樹脂の組成を、ビニルフェノール樹脂30～50重量部、エポキシ樹脂を有するフェノール樹脂初期総合物50～70重量部の配合比率とする特許請求の範囲は、記載の燃料電池用炭素質材の製造法。

3. 炭素質粉末と混合樹脂との混練を、0.1kg/cm²

以上の圧力下に30～100℃の温度に加热しながらかきこむ特許請求の範囲は、記載の燃料電池用炭素質材の製造法。

4. 保険物の熱圧モールド法を、加熱温度120～270℃、負荷圧力100～800kg/cm²の成形条件でおこなう特許請求の範囲は、記載の燃料電池用炭素質材の製造法。

3. 説明の詳細な説明

本発明は、燃料電池用炭素質材、とくにリン酸型燃料電池の導電性隔板として好適な好適材料の製造法に関する。

リン酸型燃料電池は、リン酸を保持した電解質の両側に白金触媒を担持した多孔質電極板を配置して単位セルを構成し、各単位セルを導電性隔板を介して接続することにより所定のスタック構造に形成されている。導電性隔板は、その両側面の流通側に供給される燃料ガスと酸化剤ガスの分離境界ならびに単位セル間の接続導体となる構成部材として機能するもので、材質的に高圧のガス不透性、電気伝導性、熱伝導性、機械的強度と

特開昭59-42781(2)

電熱作動温度(190~250℃において十分安定な耐熱耐薬品性が要求される。

従来、上記要求特性に附うものとして炭素質材料が實用されており、その製法としては馬鈴薯粉にフェノール系樹脂などの熱硬化性樹脂を含後硬化する方法(糊合含浸法)、および脱素質粉末をフェノール樹脂、エポキシ樹脂、赤化ビニリデン樹脂などをペインダーとして加熱成形する方法(糊固結合法)が知られている。しかしながら、これら方法においては使用される樹脂類が目的に対して十分な耐熱耐薬品性を保有しないという根本的な欠点があるうえに、糊合含浸法は糊固回の後処理を繰返しても高度のガス不透通性を付与するのに困難性を伴い、糊固結合法にあつてはガス不透通性を与えるために30重量部を超える樹脂ペインダーを使用しなければならない關係から電気伝導性の低下を招く問題があつた。

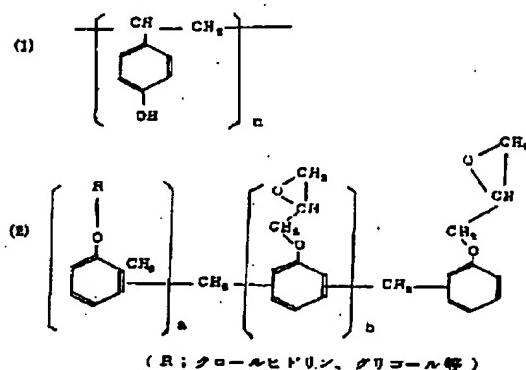
本発明は、樹脂結合法に有効なペインダー樹脂について研究を重ねた結果、ビニルフェニール置換体とエポキシ樹脂を有するフェノール樹脂初期糊

合物との混合樹脂が目的を達成することを知りし、さらに該混合樹脂をペインダーとする場合の最適な処理条件を解明して諸般に貢献したものである。

すなわち、本発明により提供される燃料電池用焼却質材の製造方法は、粒度100メッシュ以下の炭素質粉末に、ビニルフェニール置換体とエポキシ樹脂12~30重量部を混練し、混練物を熱压モールド法により板状体に成形して200℃までの温度で加熱して硬化を完結することを主要な構成的特徴とする。

骨材となる炭素質粉末としては、人造黑鶲、天然黒鶲、カーボンブラック、石油コーラス、ピクテーコラスなどを100メッシュ以下の粒度に微粉化したものが用いられる。これら物質は本来的に優れた耐熱耐薬品性と云々特性を具備しているが、とくに電気抵抗ならびに熱膨脹係数の低い人造黒鶲、天然黒鶲を用いるとが好適である。

ペインダーを構成するビニルフェニール置換体は、下記構造式(I)を有する常温で液状の粉状体で、例えは構造式(II)で示される液状のエポキシ樹脂をもつノボラック系フェノール樹脂初期糊合物と配合し、混合樹脂として使用に供される。



この混合樹脂は加熱により芳香族環を主体とした三次元架橋構造化が進行し最終的に強度を不溶不融物に転化するが、混合組成がビニルフェニール置換体30~50重量部、エポキシ樹脂を有するフ

ェノール樹脂初期糊合物50~70重量部の配合比率範囲を外れると熱度ならびに耐熱耐薬品性などの特性が低下する。このため、混合樹脂の配合比率は上記の範囲内に設定することが望ましい。

混合樹脂は、炭素質粉末(骨材)100重量部に対し12~30重量部の割合で加え、十分に混練する。該ペインダー添加割合は従来の樹脂結合法のそれに比べ低位にあるが、との範囲において高度のガス不透通性および機械的強度が付与される。しかし、過量が12重量部を下回るとガス不透通性ならびに機械的強度が損われ、他方、30重量部を超えると電気抵抗の増大を助長する結果を招き好ましくない。混合樹脂は、そのままの状態(高粘性液状)で骨材に添加することもできるが、これを一旦、アセトン、メチルエチルケトンなど適宜な溶剤に溶解して用いると混合分散が容易となる。

混練に際しては、混練物に0.1kg/cm²以上の圧力を加え50~100℃の温度に加熱しながらかこなうことが望ましく、この条件を適用することに

より骨材に対するアバインダーの濡れが改善され均質分散化が一層促進される。この場合、保持温度が100°Cを越えるとアバインダー樹脂の硬化が始まつて円滑な混練が阻害されるため、温度管理には十分な注意を要する。

高分子物は、必然に応じて乾燥、粉碎、簡分けなどの処理を施したのち、熱圧セールド法により所定の板状体に成形する。熱圧セールドは、加熱温度 $120\sim270^{\circ}\text{C}$ 、負荷圧力 $100\sim800\text{kg/cm}^2$ の成形条件でおこなうことが適切で、 120°C および 100kg/cm^2 より低い熱圧条件では成形体の強度が不足して十分なガス不透過性が得られず、また 270°C および 800kg/cm^2 を越える条件になるとペインダー混合樹脂の劣化変性と成形体の強度を生ずる危険性がある。

得られた板状成形体は、そのままあるいは所定の厚さにスタイル加工し、次いで 200°C までの温度域で少くとも 2 時間予備加熱する。成形体の予備加熱は均質を緻密組織を形成するための重要な工程で、この処理をおこなわないと硬化段階で

成形粉を横幅 500 mm のモールドに充填し、熱圧プレスにより条件を変えて板状体に熱圧成形した。

板状成形体を厚さ 0.04 インチでスライス加工して加熱炉に入れ、180 °C の温度で 24 時間予備加熱処理し、引抜き 25.0 インチで昇温して硬化を完結した。

得られた炭素質素材の各種特性を測定し、製造条件と対応させて逐々に示した。

活性就歎のうち、ガス透過度は $1 \text{ cc}/\text{cm}^2 \text{ day}$ 下において試片厚日時を通過するガス透過量 ($\text{CC}/\text{min.}$)、熱劣化度は大体中、 240°C の温度に 1000 時間さらした後のガス透過量 ($\text{CC}/\text{min.}$) また耐薬品性は試片を 200°C に加熱した繊維中に 1000 時間浸漬した後の重量減少率とした。

まく、比較のために、成形体を予備加熱せずに直接、硬化した例(比較例)、および通常のレジンホールドエーノールホルムアルデヒド樹脂単味をペインダーとした例(従来例)についても同様に試験し、結果を表1に併記した。

特開昭59-42781(3)

組織内部に角膜、葉などの欠陥が生じ、また植物性も発化する。

予備加熱後の成形体は、 $320\sim270^{\circ}\text{C}$ の温度に加熱して硬化を完結する。

かくして得られた成形焼材は、燃料電池器材とくに導電性隔板に要求される耐熱耐薬品性、ガス不透過性その他の諸特性を全面的に満足するものである。

以下、本発明を実施例に基づいて説明する。

实例例 1.

バラ、ビニルアセチル共合体40重量%とエボキシ基を有するノボラック型アセチル樹脂物の組合物を混合し、アセトン(溶剤)に溶解した。この混合樹脂溶液をパインダーとして練合量が個々の割合になるように粒度150メッシュ以下の人造無鉛粉(骨材)100重量部に配合し、加圧式混練機中で負荷圧力0.5kg/cm²、加熱温度90℃の条件を保持しながら2時間混練した。混練物を風乾して溶剤を揮散させたのち、80メッシュ以下の粒度に砂鉄砂分けして成形粉とした。ついで、

条件		物理特性				耐久性	
方法	試験時間 (分)	成形圧力 (kg/cm ²)	予備加熱 (kg/cm ²)	見掛け比重 (g/cm ³)	固有比重 (g/cm ³)	熱伝導率 Kcal/m hr (μΩcm)	ガラス転移 温度 (℃)
本研究	1	1.2	200	950	有	1.69	8100
	2	1.5	180	900	+	1.91	8200
	3	2.0	140	600	+	1.95	7100
	4	2.0	270	900	+	1.94	7200
	5	3.0	120	600	+	1.90	8100
	6	1.2	200	750	無	1.81	24000
比較例	7	1.5	180	500	+	1.69	28000
	8	2.0	140	600	+	1.85	25000
	9	2.0	270	900	+	1.84	26000
	10	3.0	120	800	+	1.80	29500
実用例	11	3.0	170	600	無	1.89	26000
							20

表1の結果から、本発明例の製造方法により得られた炭素質材は導電性樹板に要求される特性項目を満足し、とくに耐用性の面で比較例および従来例のものに比べるるしく優れていることが認められた。

実施例2

実施例1のRun No.3と同一の条件で熱圧モールド成形およびスライス加工した板状体を、複数条件を変えて各24時間予備加熱処理し、250℃で硬化を完結した。得られた炭素質材の各部特性を測定し、適用した予備加熱温度を対比させて表2に示した。

表2

方 法 (例)	予備加 熱温度 (℃)	物理特性				耐用性
		脆化度 (% /cm)	熱伝導率 (W/cm·K) (mm² hr. °C)	曲げ強さ (kg/cm²)	引張強度 (kg/cm²) (CC/min)	
本発明	140	1.94	3.0	57.6	0	0.00
	160	1.95	3.2	58.1	0	0.00
	200	1.94	3.0	57.9	0	0.00
比較	220	1.89	2.8	47.0	1.0	1.51
	240	1.87	2.7	46.5	1.8	1.02
	260	1.87	2.7	46.9	1.7	1.51

特開昭59-42781(4)

表2の結果は、予備加熱温度が200℃を超えると物理特性および耐用性が著しく劣化することを示すものである。

実施例3

混合樹脂の組成配合比率を段階的に変えてバイオードーとし、他は実施例1のRun No.3と同条件により炭素質材を作成した。

得られた各炭素質材の各種特性をパラ・ビニルフェノール混合体とエポキシ樹脂を有するフェノール樹脂初期混合物の配合比率(重量比)と対応させて表3に示した。

表3

樹脂配合比率 (重量比)	物理・特性				耐用性	
	見掛け比重 (g/cm³)	熱伝導率 (W/cm·K) (mm² hr. °C)	曲げ強さ (kg/cm²)	引張強度 (kg/cm²) (CC/min)	耐分化度 (% /200h)	耐酸性 (% /200h)
2.0	6.0	1.93	2.9	384	0	1.8
3.0	7.0	1.94	3.0	565	0	0.02
4.0	6.0	1.95	3.1	580	0	0.00
5.0	5.0	1.94	2.8	572	0	0.01
6.0	4.0	1.93	2.4	620	0	1.70

(注) V.ph. : ビニルフェノール混合体
ph. : エポキシ樹脂モル比フェノール樹脂初期混合物

表2からバイオードー混合樹脂を組成する方法を配合比率は、ビニルフェノール混合体3.0~5.0重量比、エポキシ樹脂を有するフェノール樹脂初期混合物5.0~7.0重量比の範囲であることが判明した。

特許出願人 東海カーボン株式会社

代理人 弁理士 高畠正也

手続補正書(自作)

昭和59年9月30日

特許庁長官 吉村和夫殿

I. 事件の表示

昭和57年特許願第137931号

2. 先明の名称

塗料被膜用炭素質材の製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

東京都渋谷区北青山一丁目2番3号

東海カーボン株式会社

取締役社長 伊藤謙二郎

4. 代理人

東京都渋谷区北青山一丁目3番3号(青山ビル)

東海カーボン株式会社内

(7133) 弁理士 高畠正也

5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の相

6. 補正の内容

別紙のとおり

特開昭59- 42781(5)

(1) 明細書第9頁19行目の「ビニルフェニール」を
「ビュルフェノール」に補正する。

(2) 明細書第4頁14行目の「熱黒鉛」を「熱黒鉄」に
補正する。

以 上